

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-125921

(43)Date of publication of application : 18.05.1989

(51)Int.Cl.

H01L 21/203
C23C 14/06
C23C 14/34

(21)Application number : 62-283112

(71)Applicant : MEIDENSHA CORP

(22)Date of filing : 11.11.1987

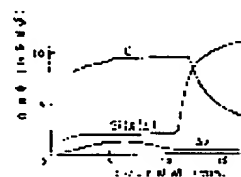
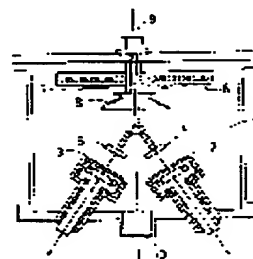
(72)Inventor : WATANABE MISUZU
HABA HOKI
KAWAKAMI KAZUHIKO

(54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTIVE CARBON THIN FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To form, on a substrate, a semiconductive carbon thin film containing Al as impurity, without using gas injurious to human body, by using a graphite target electrode and an Al target electrode.

CONSTITUTION: An electrode 2 is a graphite target electrode 2a, and an electrode 3 is an Al target electrode 3a. After an Si substrate 7 is set on a substrate holder 6, the pressure in a vacuum chamber 1 is reduced, by discharging the air from a discharging port 10. After the pressure in the vacuum chamber 1 is stabilized, high frequency power is supplied to the electrodes 2a, 3a for sputtering. By the sputtering, a carbon thin film is formed. Up to a specific depth of the film, Al as impurity is contained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-125921

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)5月18日

H 01 L 21/203
C 23 C 14/06
14/34

7630-5F

8722-4K

8520-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 半導体化炭素薄膜の製造方法

⑯ 特 願 昭62-283112

⑰ 出 願 昭62(1987)11月11日

⑱ 発 明 者	渡 辺	三 鈴	東京都品川区大崎2丁目1番17号	株式会社明電舎内
⑲ 発 明 者	羽 場	方 紀	東京都品川区大崎2丁目1番17号	株式会社明電舎内
⑳ 発 明 者	河 上	和 彦	東京都品川区大崎2丁目1番17号	株式会社明電舎内
㉑ 出 願 人	株 式 会 社 明 電 舎 東京都品川区大崎2丁目1番17号			
㉒ 代 理 人	弁 理 士 佐 藤 正 年			

明 細 書

1. 発明の名称

半導体化炭素薄膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 真空室内に対向するターゲット電極と対向電極をそれぞれ2組設け、一方のターゲット電極をグラファイト・ターゲット電極とし、他方のターゲット電極をA1ターゲット電極として、前記真空室内を真空にした後、水素ガスを導入して圧力一定とするとともに、前記グラファイト・ターゲット電極及びA1ターゲット電極に各々電力を供給して、反応性スパッタ法により、不純物としてA1を含む半導体化炭素薄膜を基板上に形成することを特徴とする半導体化炭素薄膜の製造方法。

(2) 前記グラファイト・ターゲット電極及びA1ターゲット電極に供給する電力量をそれぞれ独立に制御することを特徴とする特許請求の範囲

第1項記載の半導体化炭素薄膜の製造方法。

(3) 前記グラファイト・ターゲット電極へ投入する電力量に対する前記A1ターゲット電極へ投入する電力量の比を変化させることにより薄膜中の不純物量を制御することを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の半導体化炭素薄膜の製造方法。

(4) 前記グラファイト・ターゲット電極へ投入する電力量に対する前記A1ターゲット電極へ投入する電力量の比が0.01～2であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の半導体化炭素薄膜の製造方法。

(5) 反応槽内の圧力が1.33Pa～665Paの範囲内であることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか記載の半導体化炭素薄膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

A 産業上の利用分野

本発明は、ワイドギャップの半導体化アモルフ

アス炭素薄膜の製造方法に関するものである。

B 発明の概要

本発明は、真空室内に対向するターゲット電極と対向電極をそれぞれ2組設け、一方のターゲット電極をグラファイト・ターゲット電極とし、他方のターゲット電極をAlターゲット電極として、前記真空室内を真空にした後、水素ガスを導入して圧力一定とするとともに、前記グラファイト・ターゲット電極及びAlターゲット電極に各々電力を供給して、反応性スパッタ法により、不純物としてAlを含む半導体化炭素薄膜を基板上に形成することにより、Alをドーバントとする光学ギャップの大きいP型の半導体化炭素薄膜を得ることができる。

C 従来の技術

近年、プラズマCVD (Chemical Vapour Deposition) 法や反応性スパッタ法等により、ダンダリングボンド数が少なく且つ電気抵抗の高い炭素

ので、製造された薄膜中のドーバントの制御が困難であるという問題点があった。

本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、ドーバント原料として上記のような人体に有害なガスを使用せずにスパッタ法による半導体化炭素薄膜の製造方法を提供することを目的とするものである。

E 問題点を解決するための手段

本発明に係る方法は、真空室内に対向するターゲット電極と対向電極をそれぞれ2組設け、一方のターゲット電極をグラファイト・ターゲット電極とし、他方のターゲット電極をAlターゲット電極として、前記真空室内を真空にした後、水素ガスを導入して圧力一定とするとともに、前記グラファイト・ターゲット電極及びAlターゲット電極に各々電力を供給して、反応性スパッタ法により、不純物としてAlを含む半導体化炭素薄膜を基板上に形成することにより上記問題点を解決したものである。

薄膜が製造できるようになった。そこで、一般の半導体と同様に、これを真性 (intrinsic) 半導体膜として、適当な不純物をドーピングして、エネルギーギャップの大きい ($E_g = 1.5 \text{ eV}$ 以上) 半導体として用いることが検討されている。

例えば、プラズマCVD法によりアモルファスシリコンを製造する場合には、主原料としてシラン (SiH_4) が使用されるが、同様の方法により炭素薄膜を製造する場合においては、水素ガスやメタンガス、エタンガス等の引火性ガスが用いられる。また、ドーバント原料としては、ジボラン (B_2H_6) やホスフィン (PH_3) 等のガスが用いられる。

D 発明が解決しようとする問題点

上記のような従来の方法に使用するジボランやホスフィン等のガスは毒性が高く、人体に有害である。また、ドーバントとしてガスを用いる場合、雰囲気ガス中のドーバントガスの割合と製造された薄膜中のドーバントの量は同じにならない

F 作用

本発明においては、真空室内に対向するターゲット電極と対向電極をそれぞれ2組設け、一方のターゲット電極をグラファイト・ターゲット電極とし、他方のターゲット電極をAlターゲット電極として、前記真空室内を真空にした後、水素ガスを導入して圧力一定とするとともに、前記グラファイト・ターゲット電極及びAlターゲット電極に各々電力を供給して、反応性スパッタ法により、不純物としてAlを含む半導体化炭素薄膜を基板上に形成する。

従って、ドーバント原料は固体として投入するので、従来のガスを原料としてドーバントを導入する方法では製造できなかったAlをドーバントとして含む半導体化炭素薄膜を製造することが可能となった。

また、各ターゲット電極に投入する電力の割合を変化させることにより、形成される炭素薄膜中のドーバント濃度を制御することができる。

G 実施例

以下、本発明の実施例について詳細に説明する。

(実施例1)

第1図は本発明の方法に使用するスパッタ装置を示す構成図である。図において、1は真空室、2は第1ターゲット電極、3は第2ターゲット電極、4は第1対向電極、5は第2対向電極、6は基板ホルダ、7は基板、8はプラズマ整流板、9はスパッタガス導入部、10は排気部である。

(実施例2)

第1図に示すスパッタ装置を用いて、Si基板上に炭素薄膜を形成した。この場合、第1ターゲット電極2をグラファイト・ターゲット電極2aとし、第2ターゲット電極3をAlターゲット電極3aとし、基板ホルダ6上にSi基板7をセットした後、排気部10から排気を行って真空室1を $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ (10^{-7} Torr)まで減圧した後、スパッタガス導入部9から、スパッタガスとして水素ガスを 67 Pa (0.5 Torr)

範囲で変化させた他は、実施例2と同様の条件により、炭素薄膜を形成した。この炭素薄膜の抵抗率 ρ 及び光学バンドギャップ E_g の変化を第3図に示す。

図から、電力比が1以下においては、電力比の増加とともに抵抗率 ρ は低下するがバンドギャップ E_g はほとんど変化しないことが分かる。この結果から、Alはアクセプターとして炭素薄膜中に取り込まれたと考えられる。従って、この薄膜はP型の半導体としての特性を備え得る膜として形成されたものといえる。

また、上記の結果から、電力比は0.01~2が望ましい。電力比が0.01以下ではドーピングの効果はほとんどなく、一方、2以上では E_g が1.8 eV以下となり、ワイドギャップ半導体とはなり得ない。

次に第4図は、上記の場合における蛍光X線分析によって検出した強度すなわち薄膜中に含まれるAl量と電力比との相関を示す図である。図から分かるように、電力比と炭素薄膜中のAl量と

r)まで導入する。

次に、真空室1内の圧力(P_{H_2})が安定した後、グラファイト・ターゲット電極2aに高周波電力(13.56 MHz)を 6.8 W/cm^2 、Alターゲット電極3aに高周波電力を 0.68 W/cm^2 で投入して、5時間スパッタを行い炭素薄膜を形成した。

第2図は、SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy ; 二次イオン質量分析法)により、上記の方法によってSi基板上に形成された炭素薄膜の深さ方向の組成分布を分析した結果を示す図である。図において、横軸は、SIMSによって炭素薄膜をスパッタする際のスパッタ時間を示し、従って炭素薄膜の表面からの深さに対応するものである。図に示すように、炭素薄膜の一定深さまでAlが取り込まれていることが分かる。

(実施例3)

グラファイト・ターゲット電極2aに投入する電力に対するAlターゲット電極3aに投入する電力の比(以下「電力比」という。)を0~3の

はよい相関関係を示している。この結果は、各ターゲット電極に投入する電力を制御することにより、炭素薄膜中のAl量が制御され、さらに、該Al量の変化によって第3図に示したような抵抗率 ρ の変化を生じさせたことを示している。従って、各ターゲット電極へ投入する電力量を制御することにより、形成される炭素薄膜の抵抗率 ρ を容易に制御することができることが確認された。

(実施例4)

電力比を0.1とし、真空室1内の圧力 P_{H_2} を 1.3 Pa から 267 Pa まで変化させた他は、実施例2と同様の条件により、炭素薄膜を形成した。この炭素薄膜の抵抗率 ρ 及び光学バンドギャップ E_g を第5図に示す。図から分かるように、抵抗率 ρ 及び光学バンドギャップ E_g の両値とも真空室1内の圧力 P_{H_2} と明確な相関関係が見られ、 P_{H_2} の増加とともに抵抗率 ρ 、光学バンドギャップ E_g は増加する傾向を示した。従って、真空室1内の圧力 P_{H_2} を制御することが極めて重要であることが分かる。

また、上記の結果から、真空室1内の圧力 P_{H_2} は、 $1.3 \sim 665 \text{ Pa}$ が望ましい。 P_{H_2} が 1.3 Pa 以下では E_{g0} が 1.80 V 以下となり、 665 Pa 以上ではドーピングの効果がほとんど見られない。

なお、本実施例では、第1図に示すような真空室を持つスパッタ装置を用いたが、何等これに限定されることはない。すなわち、炭素源としてのグラファイト・ターゲット電極及びドーパント用ターゲット電極のダブルターゲット電極構造を有し、それぞれのターゲット電極に投入する電力を独立に制御できるような装置であればよい。また、投入する電力の周波数についても、 13.56 MHz に限定されるものではない。

H 発明の効果

本発明は以上説明した通り、真空室内に対向するターゲット電極と対向電極をそれぞれ2組設け、一方のターゲット電極をグラファイト・ターゲット電極とし、他方のターゲット電極をA1タ

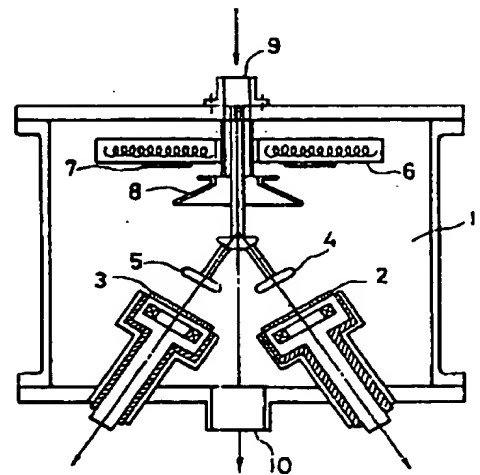
ーゲット電極として、前記真空室内を真空にした後、水素ガスを導入して圧力一定とするとともに、前記グラファイト・ターゲット電極及びA1ターゲット電極に各々電力を供給して、反応性スパッタ法により、不純物としてA1を含む半導体化炭素薄膜を基板上に形成するようにしたことにより、ドーパント原料は固体として投入することになるので、従来の方法では製造できなかったA1をドーパントとして含む半導体化炭素薄膜を製造することができるという効果がある。

また、2個のターゲット電極に投入する電力の割合を制御することにより薄膜中のドーパントであるA1の濃度を精度よくコントロールすることができるので、炭素薄膜の抵抗率の制御が容易であるという効果がある。

さらに、ガス混合法よる場合と比較してドーパント量が極少量でドーピング効果を得られるという効果がある。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図

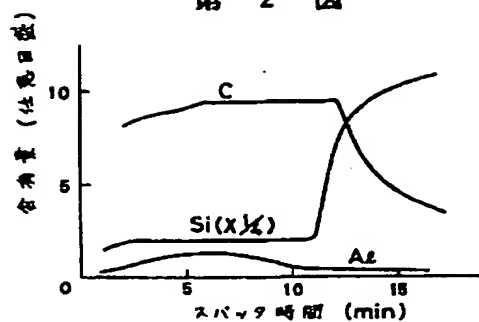


第1図は本発明の方法に使用するスパッタ装置の一例を示す構成図、第2図はSIMSによりSI基板上に形成された炭素薄膜の深さ方向の組成分布を示す図、第3図は電力比を0～3の範囲で変化させた場合の抵抗率 ρ 及び光学バンドギャップ E_{g0} の変化を示す図、第4図は第3図の場合において電力比に対する炭素薄膜中に含まれるA1量を蛍光X線分析により検出した強度として示した図、第5図は電力比を0.1とした場合の真空室1内の圧力 P_{H_2} を 1.3 Pa から 287 Pa まで変化させたときの炭素薄膜の抵抗率 ρ 及び光学バンドギャップ E_{g0} の変化を示す図である。

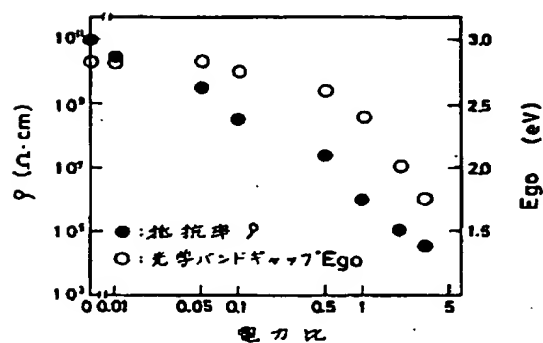
代理人 弁理士 佐藤正年

- | | |
|--------------|--------------|
| 1: 真空室 | 6: 基板ホルダー |
| 2: 第1ターゲット電極 | 7: 基板 |
| 3: 第2ターゲット電極 | 8: プラズマ整流板 |
| 4: 第1対向電極 | 9: スパッタガス導入部 |
| 5: 第2対向電極 | 10: 排気部 |

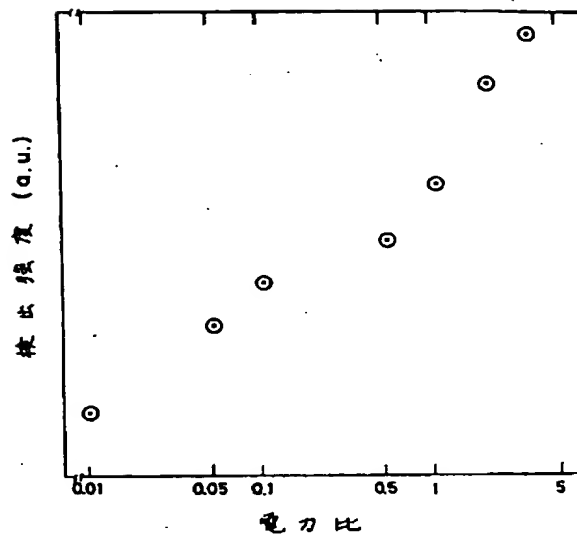
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

